



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11) Veröffentlichungsnummer: 0 600 334 A2

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 93118729.8

51) Int. Cl.5: G01N 21/31, G01J 3/28,
G01J 3/12

22) Anmeldetag: 22.11.93

30) Priorität: 01.12.92 CH 3704/92
18.03.93 CH 829/93

40) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.94 Patentblatt 94/23

54) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71) Anmelder: Glaus, Ulrich Walter
Grossensteinstasse 1
CH-8620 Wetzikon(CH)
Anmelder: Labhart, Martin
Guldistudstrasse 29
CH-8630 Tann-Rüti(CH)
Anmelder: Wagner, Heinz
Kleinalbisstrasse 33
CH-8045 Zürich(CH)

72) Erfinder: Glaus, Ulrich Walter
Grossensteinstasse 1
CH-8620 Wetzikon(CH)
Erfinder: Labhart, Martin
Guldistudstrasse 29
CH-8630 Tann-Rüti(CH)
Erfinder: Wagner, Heinz
Kleinalbisstrasse 33
CH-8045 Zürich(CH)

74) Vertreter: Troesch Scheidegger Werner AG
Patentanwälte,
Siewerdtstrasse 95,
Postfach
CH-8050 Zürich (CH)

54) Verfahren zur Bestimmung von Stoffen und/oder deren Eigenschaften und Gerät hierfür.

57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, wie es sinngemäss in Figur 1 dargestellt ist. Mit Hilfe eines Gerätes werden Eigenschaften von Stoffen bestimmt, indem die von einer Strahlungsquelle (1) reflektierte, transmittierte oder selbst ausgesandte elektromagnetische Strahlung von einer zu untersuchenden Probe aufgefangen und über mehrere Kanäle (7,7',7'') analysiert wird, welche die Strahlung mit einer für jeden Kanal vorgegebenen spektralen Durchlässigkeitsfunktion modulieren und diese dann einem oder mehreren Detektoren (9,9',9'') zuführen, deren Signale elektrisch weiterverarbeitet werden. Der Spektralbereich, für welchen die Kanäle messempfindlich sind, ist für alle Kanäle derselbe. Die spektralen Durchlässigkeitsfunktionen (7,7',7'') sind jedoch für die einzelnen Kanäle verschieden und einer bestimmten Anwendung optimal angepasst. Im weiteren benutzt das Verfahren einen Leerkanal (7), dessen Durchlässigkeitsfunktion identisch gleich eins ist und dessen elektrisches Signal nach Skalierung vom elektrischen Signal der übrigen Kanäle subtrahiert wird.

EP 0 600 334 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 bzw. ein Gerät nach demjenigen von Anspruch 16. Es handelt sich dabei um eine Technik zur direkten, selektiven Erzeugung von spektralen Verteilungen, im folgenden spektrale Durchlässigkeitsfunktionen genannt, von elektromagnetischer Strahlung in einem bestimmten Frequenzintervall.

5 Herkömmliche Filtergeräte wie z.B. InfraAlyzer 450 von Bran & Lübbe sind meistens mit Interferenzfiltern bestückt, wobei jedes Filter (jeder Kanal) für einen anderen, normalerweise sehr engen Spektralbereich, durchlässig ist. Der Nachteil der Interferenzfiltergeräte besteht darin, dass zur Identifikation von beispielsweise n Substanzen, von denen jede bei einer ihr zugeordneten eindeutigen Wellenlänge eine Absorption hat, auch n Interferenzfilter benötigt werden.

10 Ein anderer, bekannter Typ Filtergerät - die nichtdispersiven Korrelationsfiltergeräte, die in der IR-Gasanalytik verbreitet sind, wie z.B. der IR-Analyzer von Leeds & Northrup - moduliert den Messstrahl mit der gesuchten Substanz, beispielsweise in einer Küvette. Dank des breiteren Spektralbereiches weisen diese Geräte gegenüber den oben besprochenen Interferenzfiltergeräten zwar eine verbesserte Nachweigrenze auf, aber dies auf Kosten der Selektivität, da Spektren verschiedener Substanzen - vor allem von

15 Flüssigkeiten und festen Stoffen - im allgemeinen stark überlappen, was zu störenden Querempfindlichkeiten führt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bzw. ein Gerät obgenannter Art zu schaffen, das die genannten Nachteile beseitigt und insbesondere trotz breitem Spektralbereich eine grosse Selektivität erreicht. Dies wird durch Ausbildung des Verfahrens nach dem Wortlaut des kennzeichnenden

20 Teils von Anspruch 1 erreicht, bzw. durch Ausbildung des Gerätes nach demjenigen von Anspruch 16.

Gemäß der Erfindung werden grundsätzlich die spektralen Durchlässigkeitsfunktionen, wie nachfolgend beschrieben, so gewählt, dass das elektromagnetische Spektrum einer Messprobe Messwerte erzeugt, welche in Beziehung zu der gesuchten Information stehen.

Wenn von Messkanälen gesprochen wird, so sind sie vorerst nur als jeweils einer Durchlässigkeitsfunktion zugeordnet zu verstehen. Grundsätzlich ist es nach Anspruch 2 vorerst gleichbedeutend, ob mehreren parallelen Strahlungsübertragungskanälen je eine Durchlässigkeitsfunktion zugeordnet wird, oder ob ein Strahlungsübertragungskanal, im Sinne eines Multiplex-Betriebes dadurch alle Messkanäle sequentiell bildet, dass daran die Durchlässigkeitsfunktionen umgesteuert werden, was zum Beispiel durch Vorsehen einer Matrix selektiv ansteuerbarer optischer Schalter, wie mittels eines LCD-Schirms, oder durch eine Matrix selektiv aktivierbarer Detektorelemente erfolgen kann.

Die Wahl der Durchlässigkeitsfunktionen und die Weiterverarbeitung erfolgt dabei in heute weitaus bevorzugter Art und Weise, ja vermutlich zwingender Weise nach Anspruch 3. Dadurch wird das Verfahren schneller als die heute üblichen, indirekten Verfahren, welche die Messgröße in zwei Schritten berechnen:

- Der erste Schritt besteht im Messen des Spektrums einer Probe mit einem Spektrometer, sei es dispersiv oder über die Fourier-Transformierte eines Interferogramms.
- Der zweite Schritt ist das Gewinnen von Information aus diesem Spektrum mittels einer Methode, z.B. Faktorenanalyse oder Partial Least Square, die das ganze Spektrum berücksichtigt.

Dies wird normalerweise dadurch erreicht, dass man das gemessene Spektrum mit rechnerischen Funktionen, die den erfindungsgemäß eingesetzten "optisch" wirkenden Durchlässigkeitsfunktionen entsprechen, rechnerisch multipliziert, und daraus für jede Funktion durch rechnerische Integration über alle Wellenlängen eine aus dem Spektrum hergeleitete Messgröße erhält, die eine mit der untersuchten Eigenschaft direkte Beziehung hat. Erfindungsgemäß erfolgt die Integration ebenfalls optisch. Die Erfindung umgeht somit die Spektrumsmessung und realisiert die vormals rechnerisch vorgenommene Multiplikation und Integration optisch.

45 Das Vorsehen von Polarisationsinterferenzfiltern zur Realisation der Durchlässigkeitsfunktionen nach Anspruch 4 hat den wesentlichen Vorteil, dass sich damit im wesentlichen beliebige Durchlässigkeitsfunktionen mit wenig Aufwand realisieren lassen. Dies im Gegensatz zu Interferenzfiltern nach Anspruch 5, welche sich aber für den vorgesehenen Zweck auch verwenden lassen. Auch eine Mischung von Interferenz- und Polarisationsinterferenz-Filtern in ein und demselben Messkanal oder für verschiedene Messkanäle ist, je nach beabsichtigtem Einsatz, möglich.

50 Eine weitere einfache Möglichkeit der Realisation der Durchlässigkeitsfunktionen anstelle oder zusätzlich zu den Vorgehensweisen nach den Ansprüchen 4 und/oder 5 ist die in Anspruch 6 definierte.

Durch das Vorsehen einer Matrix selektiv ansteuerbarer optischer Schalter wird höchste Flexibilität für eine noch zu erwähnende zeitliche Modulation und/oder für eine Anpassung an unterschiedliche Anwendungen erreicht, zudem ist bei Vorsehen einer Matrix selektiv auslesbarer Detektoren eine separate Detektoranordnung überflüssig: Die Strahlungsmodulation mittels der Durchlässigkeitsfunktionen und die Detektion der modulierten Strahlung erfolgt gleichzeitig mit dieser Anordnung.

Durch Vorgehen nach Anspruch 7 wird z.B. bei zeitlicher Modulation auf fixer Frequenz das auszuwerte Signal zu einem AC-Signal, welches frequenzselektiv weiterverarbeitet werden kann, womit z.B. Störeinflüsse einfach ausgefiltert werden können.

Sind z.B. die Spektren zweier Eigenschaften bzw. Stoffe im interessierenden Bereich von ähnlicher Intensität, aber von unterschiedlichen Verläufen, ergibt die erwähnte zeitliche Modulation über die Wellenlänge und an den erwähnten Verläufen aufgrund der Entstehung von Frequenzen höherer Ordnung eine bessere Selektivität aufgrund des Frequenzkriteriums. Durch je unterschiedliche zeitliche Modulation an den verschiedenen Messkanälen ergibt sich bei Vorsehen z.B. nur eines Detektors die Möglichkeit, elektrisch frequenzselektiv die Kanalsignale zu bilden.

Durch Vorgehen nach Anspruch 8 wird es möglich, das Verfahren für unterschiedliche Applikationen umzusteuern oder ein Zeitmultiplexverfahren über einem einzigen Kanal zu realisieren.

Eine einfache Möglichkeit der in Anspruch 7 definierten zeitlichen Modulation ergibt sich bei Vorgehen nach Anspruch 9, bei der die genannte Modulation mechanisch erfolgt.

Durch vorgehen nach Anspruch 10 wird es auf einfache Art und Weise möglich, die Strahlung zeitlich zu modulieren.

Durch die Skalierung nach Anspruch 11 wird bevorzugterweise die Beziehung von vorbestimmten Durchlässigkeitsfunktionsunterschieden zu den optisch realisierbaren Durchlässigkeitsfunktionen erstellt.

In den Ansprüchen 12 und 13 sind bevorzugte Verwendungen des Verfahrens bzw. des Gerätes spezifiziert.

In Anspruch 14 ist ein erfindungsgemässes Verfahren zur Herstellung eines Polarisationsinterferenzfilters spezifiziert, das, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch höchst geeignet ist am vorgesehenen Bestimmungs-Verfahren bzw. dem entsprechenden Gerät eingesetzt zu werden.

In Anspruch 15 ist ein erfindungsgemässes Skalierungsverfahren spezifiziert, das sich höchst vorteilhaft für das erfindungsgemäss Vorgehen eignet, aber auch für bekannte Verfahren und Geräte wie die eingangs erwähnten, geeignet ist.

In den Ansprüchen 17-24 sind bevorzugte Ausführungsvarianten des erfindungsgemässen Gerätes spezifiziert.

Die Erfindung benutzt spezielle Filter und/oder umsteuerbare Filter, also grundsätzlich "Filterzustände", die die Strahlung in ein und demselben, breiten Spektralbereich je auf verschiedene beliebig vorgebbare Arten modulieren und benötigt zum Beispiel für das Unterscheiden von n Stoffen nur $\log n$ Filter bzw. Filterzustände, was eine drastische Reduzierung des Aufwands bezüglich herkömmlicher Techniken bedeutet.

Ausserdem bietet das der Erfindung zugrundeliegende Gerät auch für quantitative Analytik wegen seines breiten Spektralbereichs nicht nur eine höhere Selektivität sondern auch ein stark verbessertes Signal-Rausch Verhältnis.

Solche Verfahren bzw. Geräte werden in verschiedenen technischen Gebieten benutzt, so z.B. in der Photographie, Beleuchtungstechnik, Pyrometrie, Farbmehrtechnik in der graphischen und Textil-Industrie und vor allem in der chemischen Analytik von Stoffen, sei es qualitativ zur Identifikation oder quantitativ zur Konzentrationsbestimmung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele näher beschrieben und erläutert. Die der Zeichnung und der Beschreibung zu entnehmenden Merkmale können bei anderen Ausführungsformen der Erfindung einzeln für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination Anwendung finden.

Es zeigen:

Fig. 1 Grundsatzfigur zum Verständnis des Verfahrens

Fig. 2 Schema eines erfindungsgemässen Gerätes, das nach dem erfindungsgemässen Verfahren arbeitet.

Fig. 3 Schema eines, erfindungsgemässen Gerätes das nach dem erfindungsgemässen Verfahren arbeitet in einer weiteren Realisationform.

Fig. 4 Schema eines Polarisationsinterferenzfilters zur Erzeugung von Durchlässigkeitsfunktionen zu erfindungsgemässen Geräten und hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren.

Fig. 5 Schema eines Polarisationsinterferenzfilters, dessen Durchlässigkeitsfunktion durch Anlegen von elektrischen Feldern moduliert werden kann.

Fig. 6 Schema eines Polychromators mit Masken zur Erzeugung der Durchlässigkeitskurven für die erfindungsgemässen Geräte.

Fig. 7 Schema eines erfindungsgemässen Gerätes, das nach dem erfindungsgemässen Verfahren arbeitet in einer weiteren Realisationsform.

Figur 1 dient dem Verständnis des Verfahrens: die drei kartesischen Koordinaten k_0 , k_1 , k_2 symbolisieren drei Messkanäle, deren Durchlässigkeitsfunktionen entsprechend mit T_0 , T_1 , T_2 bezeichnet seien. Alle Kanäle beziehen sich auf ein und denselben Spektralbereich $[\sigma_1, \sigma_2]$ und die Durchlässigkeitsfunktionen T_i ($i = 0, 1, 2$) seien normiert. k_0 entspricht hier dem Leerkanal, d.h. seine Durchlässigkeitsfunktion T_0 ist konstant. Das Spektrum der zu messenden Strahlung wird in jedem Kanal i mit dessen Durchlässigkeitsfunktion T_i multipliziert und hernach durch die Detektion der resultierenden Strahlung kanalspezifisch über alle Wellenlängen des Spektralbereichs $[\sigma_1, \sigma_2]$ integriert. Damit ergibt der detektierte Kanalwert eine eindeutige Koordinatenposition auf der dem Kanal i zugeordneten Koordinatenachse k_i .

Das gezeigte 3-dimensionale System kann auf beliebige Dimensionen $d \geq 2$ angewendet werden.

Der Messkanal entsprechend k_0 wird, wie noch zu erklären sein wird, zu Normierungs- bzw. Skalierungszwecken eingesetzt.

Entspricht eine zu detektierende Eigenschaft E_1 kanalentsprechend den Positionswerten k_{11} und k_{21} und eine weitere Eigenschaft E_2 k_{12} und k_{22} , so werden diese vorab bestimmt und abgespeichert.

Die resultierenden k_{xy} -Werte einer zu untersuchenden Probe werden mit den abgespeicherten verglichen und daraus bestimmt ob die Probe eher die Eigenschaft E_1 oder E_2 besitzt.

Ueblicherweise wird jeder Eigenschaft ein ganzes Gebiet von Positionswerten zugeordnet, welches Gebiet mit statistischen Methoden aus einer Vielzahl von Proben mit eben dieser Eigenschaft bestimmt wird. Für die zuverlässige Bestimmung verschiedener Eigenschaften muss dann natürlich vorausgesetzt werden, dass Gebiete, die verschiedenen Eigenschaften zugeordnet werden, verschieden sind.

Falls eine Eigenschaft (z.B. Wassergehalt) kontinuierliche Werte annehmen kann, kann es auch vorteilhaft sein, den Eigenschaftswert einer unbekannten Probe durch Interpolation oder Extrapolation im allgemeinsten Sinne aus den Eigenschaftswerten von Proben, die vorab bestimmt wurden, zu gewinnen.

Figur 2 zeigt eine mögliche Realisierung des erfindungsgemässen Gerätes. Mit optischer Strahlung von einer in der Regel breitbandigen Quelle 1 wird mit einer hier als Linse dargestellten Optik 2 die zu untersuchende Probe 3 beleuchtet. Eine hier als Linse dargestellte Sammelloptik 4 fängt die Strahlung von der Probe auf und erzeugt einen Strahl, der durch ein nicht unbedingt notwendiges Filter 5 tritt, das der Ausfilterung des interessierenden Spektralbereiches $[\sigma_1, \sigma_2]$ gemäss Figur 1 dient. Der Strahl wird, wie hier beispielsweise durch Strahlteiler 6, 6', 6'' gezeigt, auf verschiedene Kanäle aufgeteilt. Die Teilstrahlen werden beim Durchgang durch die optischen Elemente 7, 7', 7'', hier beispielsweise als Polarisationsinterferenz- oder Interferenzfilter dargestellt, mittels Durchlässigkeitsfunktionen T spektral und zusätzlich eventuell auch zeitlich moduliert; einer der Kanäle dient als Leerkanal, wie z.B. in Kanal 7 angedeutet. Die hier als Linsen dargestellten Optiken 8, 8', 8'' fokussieren die Teilstrahlen auf die Detektoren, bzw. Wandler 9, 9', 9''. Die elektrischen Ausgangssignale der Detektoren werden verstärkt 10, 10', 10'', eventuell zeitlich demoduliert 11, 11', 11'', analog-digital gewandelt 12, 12', 12'' und einem Prozessor 13 weitergeleitet, der aus den Messwerten, entsprechend den k_{xy} -Werten von Figur 1, das Resultat, wie noch zu beschreiben sein wird, berechnet.

Die als Linsen dargestellten Optiken 2, 4, 8-8'' können auch Spiegel- oder Faseroptiken sein. Das Filter 5 kann sich an beliebiger Stelle im Strahlengang zwischen Quelle und Detektor befinden. Die Aufteilung des Messstrahls kann nicht nur durch Strahlteiler 6-6'' erfolgen, sondern auch mittels mehrerer Lichtleiter. Es ist nicht unbedingt notwendig, dass jeder optische Teilstrahl auf einen eigenen Detektor fokussiert wird; mit einem optischen Multiplexer können die Teilstrahlen auf einen einzigen Detektor fokussiert werden; ebenso können die Durchlässigkeitsfunktionen T der einzelnen Messkanäle mit je verschiedenen Frequenzen z.B. mittels Kerrzellen amplitudenmoduliert werden, so dass die Signale mit nur einem Detektor empfangen werden und anschliessend mit entsprechenden Frequenzweichen wieder in Meskanalsignale getrennt werden können.

Dies bringt eine Einsparung an Detektoren und elektronischen Komponenten. Es kann auch nur ein einziger Strahlungsübertragungskanal vorgesehen werden, z.B. 4,5,7,8,9 und daran durch Umsteuerung des Filterelementes 7, so dass es sequentiell die verschiedenen Durchlässigkeitsfunktionen bildet, alle Messkanäle gebildet werden. Als umsteuerbares Filterelement kann dabei eine Matrix selektiv einstellbarer optischer Schalter hinter einem Polychromator eingesetzt werden, z.B. ein LCD-Schirm. Wird eine Matrix selektiv aktivierbarer Sensorelemente hinter einem Polychromator vorgesehen, so wird damit Detektor 9 und Filterelement 7 gleichzeitig realisiert.

Eine Einsparung an optischen Komponenten zeigt auch die in Figur 3 dargestellte mögliche Realisierung des erfindungsgemässen Gerätes, bei dem die Filter 7, 7', 7'' mit verschiedenen Durchlässigkeitsfunktionen T mechanisch mithilfe eines Antriebs 15 in den Strahlengang bewegt werden.

Figur 4 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäss verwendeten Polarisationsinterferenzfilter. Elemente 20 und 20' stellen Polarisatoren dar; die Elemente 21, 21', 21'' usf. sind planparallele doppelbrechende Platten, deren Dielektrische Achsen in einer gegebenen Orientierung zueinander und zu

den Durchlassrichtungen der Polarisatoren stehen, so dass die gewünschte spektrale Durchlässigkeitfunktion erzeugt wird. Die Reihenfolge Polarisator - doppelbrechende Platten - Polarisator ist nicht unbedingt notwendig; es können zusätzliche Polarisatoren zwischen die doppelbrechenden Platten eingefügt werden, allerdings mit dem Nachteil, dass die Transmission des Filters kleiner wird.

5 Figur 5 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform für die zeitliche Modulation der spektralen Durchlässigkeitkurve von Polarisationsinterferenzfiltern. Ueber die hier als Beispiel gezeigte Anordnung von Elektroden 22, 22', 22'' usf. können mit einer Spannungsquelle 23 zeitlich variable, longitudinale elektrische Felder angelegt werden, die die Doppelbrechung der planparallelen Platten verändern und somit eine zeitliche Modulation ermöglichen. Die elektrischen Felder müssen nicht unbedingt longitudinal angelegt werden; es ist auch möglich mit seitlich angebrachten Elektroden transversale elektrische Felder anzulegen. Durch 10 entsprechende Beschaltung der Elektroden lässt sich für jede Platte das elektrische Feld und damit die Doppelbrechung einstellen; dies ermöglicht eine Einstellung des Spektralbereichs für die Durchlässigkeitfunktion.

15 Figur 6 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen optischen Gerätes, die zur Erzeugung der spektralen Durchlässigkeitfunktionen einen Polychromator mit Masken verwendet. Die Strahlung von der Probe wird auf den Eintrittsspalt 25 eines Polychromators abgebildet und trifft anschließend auf ein optisches Ablenkungssystem, das den Ort des Bildes des Eintrittspaltes verschieben lässt, hier beispielsweise als Umlenkspiegel 26 an der Achse einer Galvanometerspule 27 befestigt dargestellt. Das hier als Beispiel für ein dispergierendes Element gewählte konkave Beugungsgitter 28 erzeugt das spektral 20 aufgelöste Bild des Eintrittspaltes in der Bildebene 29. In dieser Bildebene sind vertikal zur Zeichenebene Masken angebracht, die einzelne gegebene spektrale Durchlässigkeitfunktion erzeugt, hier beispielsweise als Blenden 30, 30' usf. dargestellt, wobei eine Durchlässigkeitfunktion als Leerkanal, das heißt als Konstante, benutzt wird. Die hinter jeder Maske austretende Strahlung wird auf einen Detektor fokussiert. Durch Verkippen des Spiegels 26 werden die Durchlässigkeitfunktionen zeitlich moduliert.

25 Als Modulator kommt nicht nur ein schwingender Spiegel auf einer Galvanometerspule in Betracht, sondern auch z.B. transparente Platten und Prismen mit anderen Antrieben; ebenfalls führt eine Bewegung des Gitters 28 um den Scheitelpunkt oder eines Dispersionsprismas zu einer zeitlichen Modulation, wie auch eine Verschiebung der Maske 30,30' in der Fokalebene. Die Masken müssen nicht unbedingt als Blenden ausgeführt werden, sie können auch aus einem neutralen Filter mit variabler optischer Transmission bestehen oder aus einem Flüssigkristall-Array, bei dem durch Anlegen eines elektrischen Feldes für jeden Pixel die Transmission eingestellt werden kann, was zudem eine zeitliche Modulation ohne mechanisch bewegte Teile zulässt.

30 Figur 7 zeigt ein erfindungsgemässes optisches Gerät, das als dispergierendes Element einen akustooptischen Modulator verwendet, der zusammen mit Masken 30,30' die spektralen Durchlässigkeitfunktionen erzeugt. Die Strahlung von der Probe fällt auf einen Eintrittsspalt 31; mit dem Kollimator 32, hier beispielsweise als Linse gezeigt, wird ein paralleler Strahl erzeugt, der an Schallwellen in einem transparenten Medium gebeugt wird. Das Medium 33 kann ein transparenter Festkörper sein oder eine Küvette, die mit einer Flüssigkeit oder einem Gas gefüllt ist. Ein HF-Treiber 34 erzeugt die Schallwellen im Medium. Eine Optik 35, hier beispielsweise als Linse gezeigt, fokussiert die gebeugte Strahlung in die Ebene 36, wo 40 wie oben beschrieben (Figur 6) vertikal zur Zeichenebene Masken 30, 30' usf. angebracht sind. Durch Variation der HF-Frequenz wird eine zeitliche Modulation erreicht.

45 Die Erfindung betrifft somit unter anderem ein Verfahren, bei dem die von einer Strahlungsquelle mit Spektrum $S(\sigma)$, wobei σ die Wellenzahl in cm^{-1} bedeutet, ausgesendete Strahlung entweder durch die Messprobe hindurchtritt oder von der Probe reflektiert wird. Die Probe kann auch selbst Strahlung emittieren oder von Strahlung in einem anderen Frequenzbereich zur Emission angeregt werden. Die von der Probe kommende Strahlung wird hernach vom Gerät durch eine geeignete Optik aufgefangen, möglicherweise noch durch ein Filter mit spektraler Charakteristik $F(\sigma)$ moduliert und danach in mehrere Kanäle aufgeteilt, von denen jeder eine eigene spektrale Durchlässigkeitfunktion $A_k(\sigma)$ hat, wobei k einen Messkanal bezeichnet. Nach dem Durchtritt durch den Kanal k wird die Strahlung auf einen Detektor mit spektraler Empfindlichkeit $\Gamma(\sigma)$ geleitet.

50 Bei einer weiteren möglichen Anordnung ist ein diffus reflektierender Schirm mit Reflektionsspektrum $R(\sigma)$ hinter der Probe angebracht, was das Messen von durchsichtigen und diffus reflektierenden Proben mit der gleichen Anordnung erlaubt.

55 Das bei Anwesenheit einer Probe mit Transmissions- bzw. Absorptionsspektrum $I(\sigma)$ (immer gemessen bezüglich einer Referenzsubstanz) nach Auftreffen auf den Detektor gemessene elektrische Signal des Kanals k ist nun proportional zu

$$W_k = \int K(\sigma) I(\sigma) A_k(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

wobei der "Kern" $K(\sigma)$ sich zusammensetzt aus dem Produkt von $S(\sigma)$, $\Gamma(\sigma)$ und allenfalls auch noch $F(\sigma)$ und $R(\sigma)$.

5 Die spektralen Durchlässigkeitsfunktionen $A_k(\sigma)$ sind so zu wählen, dass sie für eine bestimmte Aufgabenstellung optimale Eigenschaften haben.

Eine bevorzugte Methode ist, wenn man von jeder Probe n das wellenlängen-aufgelöste Spektrum $I_n(\sigma)$ zur Verfügung hat. Diese Spektren sind üblicherweise bezüglich einer Referenz gemessen worden, d.h. sie werden jeweils punktweise durch das Spektrum dividiert, das man für eine gegebene Anordnung der Lichtquelle und des Gerätes, beziehungsweise eines zusätzlichen Reflektors, in Abwesenheit einer Probe erhält. D.h. für diese Spektren wäre in (1) $K(\sigma)=1$. Für jede beliebige Anordnung kann man dann durch die entsprechende Referenzmessung $K(\sigma)$ bestimmen und damit über (1) das durch Messungen mit dem erfundungsgemäßen Gerät zu erwartende Signal in den verschiedenen Kanälen bestimmen.

Man definiert nun den kanal 0 als Leerkanal, d.h. es gilt immer $A_0(\sigma)=1$.

Für die Auswertung der Spektren $I_n(\sigma)$ ist es vorteilhaft, den konstanten Anteil zu subtrahieren, d.h. man 15 definiert

$$I_{On}(\sigma) = I_n(\sigma) - C_n, \text{ so dass} \quad (2)$$

$$\int K(\sigma) I_{On}(\sigma) d\sigma = 0. \quad (3)$$

20 Weiter definiert man das Signal, das im Kanal k bei Abwesenheit einer Probe gemessen wird W_{kR} . Damit gilt

$$0 = \int K(\sigma) (I_n(\sigma) - C_n) d\sigma = W_{On} - C_n W_{OR}, \text{ d.h. } C_n = W_{On}/W_{OR}. \quad (4)$$

25 Nun bildet man aus den Spektren $I_{On}(\sigma)$ mit dem Kern $K(\sigma)$ multiplizierte Spektren

$$J_n(\sigma) = K(\sigma) I_{On}(\sigma). \quad (5)$$

30 Bis auf eine additive Konstante berechnen sich dann aus den $J_n(\sigma)$ die gewünschten spektralen Durchlässigkeitsfunktionen $A_k(\sigma)$, beispielsweise durch Singulärwertzerlegung oder Faktorenanalyse (K.V.Mardia, J.T.Kent, J.M.Bibby : Multivariate Analysis, Academic Press, 1979). Die Berechnung der spektralen Verteilungen kann auch mit anderen Methoden, z.B. Partial Least Squares (H.Martens and T.Naes : Multivariate Calibration, J.Wiley & Sons Ltd, 1989) oder mittels purer Schätzung erfolgen.

35 Jedes Spektrum $J_n(\sigma)$ wird nun durch seine Komponenten

$$V_{kn} = \int U_k(\sigma) J_n(\sigma) d\sigma \quad (6)$$

bezüglich den Faktoren $U_k(\sigma)$ angenähert, d.h.

40

$$J_n(\sigma) = \sum_{k=1}^K V_{kn} U_k(\sigma) + R_n(\sigma) \quad (6a)$$

45

K bedeutet hier die Anzahl Kanäle Zusätzlich zum Leerkanal. Die Faktoren $U_k(\sigma)$ sind so gewählt, dass sie mit der gesuchten Information optimal korrelieren. Der durch die Faktoren nicht beschriebene Rest $R_n(\sigma)$ wird für die gegebene Anwendung als unwichtig vorausgesetzt.

50 Aus der Singulärwertzerlegung folgt, dass die spektralen Verteilungen (auch Faktoren genannt) paarweise orthogonal sind, d.h. dass gilt

$$\int U_{k1}(\sigma) U_{k2}(\sigma) d\sigma = 0, \text{ falls } k1 \text{ nicht gleich } k2. \quad (7)$$

55 Dies ist nur möglich wenn für die $U_k(\sigma)$ auch negative Werte zugelassen werden. Es bietet sich nun an, $A_k(\sigma) = U_k(\sigma)$ zu setzen. Im erfundungsgemäßen Gerät gilt jedoch immer dass $A_k(\sigma) \geq 0$. Um eine Beziehung der in (1) definierten Messgrösse W_{kn} zu den theoretischen Faktorkomponenten V_{kn} (6) zu erhalten, setzt man deshalb

$$a_k = \min_{\sigma} U_k(\sigma) \quad (8)$$

5

Damit kann man sicher bei geeigneter Wahl von $A_k(\sigma)$, d.h. man wählt $A_k(\sigma)$ so, dass

10

$$\min_{\sigma} A_k(\sigma) = 0, \text{ erreichen dass}$$

15

$$U_k(\sigma) = b_k (A_k(\sigma) + a_k) \quad (9)$$

20

Wie ist nun der genaue Zusammenhang zwischen den in (1) definierten Messwerten W_{kn} und den in (6) definierten Komponenten V_{kn} ?

Aus (2),(4),(5),(6),(8),(9) folgt

25

$$\begin{aligned} V_{kn} &= b_k \int (A_k(\sigma) + a_k) K(\sigma) (I_n(\sigma) - C_n) d\sigma \\ &= b_k \int A_k(\sigma) K(\sigma) (I_n(\sigma) - C_n) d\sigma + b_k a_k \int K(\sigma) (I_n(\sigma) - C_n) d\sigma \\ &= b_k (W_{kn} - (W_{kR}/W_{nR}) W_{nR}) \end{aligned} \quad (10)$$

30

Daraus folgt, dass mithilfe des Leerkanals und einer Referenzmessung im oben erwähnten Sinne erreicht werden kann, dass die durch die Singulärwertzerlegung erhaltenen Faktorkomponenten einer Probe genau mit den durch das erfindungsgemäße Gerät in den entsprechenden Kanälen ermittelten Messwerten Übereinstimmen.

Für bestimmte Anwendungen, z.B. zur Identifizierung von chemischen Zusammensetzungen, ist nicht unbedingt die absolute Größe der V_{kn} von Bedeutung, sondern deren relatives Verhältnis für verschiedene Kanäle k . In diesem Falle, kann es vorteilhaft sein, die V_{kn} auf eins zu normieren; dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass man neue Größen X_{kn} einführt, die gemäß

45

$$X_{kn} = V_{kn} / \left(\sum_{k=1}^K V_{kn}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

50

definiert sind, wobei K die Anzahl Kanäle (ohne Leerkanal) bezeichnet. Es ist dann zu erwarten, dass Proben gleicher chemischer Zusammensetzung unabhängig von ihren Reflexions- oder Transmissionseigenschaften bezüglich den X_{kn} sehr nahe beieinander sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist wie erwähnt eine schnelle, d.h. direkte, und genaue Bestimmung der Messgröße mit einem einfachen und robusten Gerät.

55

Das Gerät besteht zum Beispiel aus den vorbeschriebenen Komponenten:

1. Falls die Probe nicht selbst Strahlung emittiert wird eine **Strahlungsquelle** mit einer Optik aus Spiegeln und/oder Linsen, auf das Untersuchungsobjekt fokussiert. Um die Belastung des Objektes durch Absorption von Strahlung gering zu halten, kann die Strahlungsquelle ein- und ausgeschaltet, gepulst oder moduliert betrieben werden. Bei einer kontinuierlichen Strahlungsquelle kann die Belastung

des Objektes reduziert werden, indem der Beleuchtungsstrahl unterbrochen oder abgelenkt wird. Dazu werden mechanische und optische Systeme wie Chopper, bewegliche Blenden und Ablenoptiken, rotierende Polarisatoren und optische Schalter verwendet. Wird der Strahl periodisch unterbrochen oder abgeschwächt, dienen diese Vorrichtungen gleichzeitig noch der zeitlichen Modulation des Signals.

5 2. Die **Sammeloptik** fängt die Strahlung, welche von der Probe reflektiert, transmittiert oder selbst ausgesandt wird, auf und verteilt sie auf verschiedenen verschiedene Strahlführungskanäle. Zur Sammlung kommen die bekannten Optiken aus Spiegeln, Linsen und Lichtfaser anordnungen in Betracht und zur Verteilung auf die Strahlführungskanäle die verschiedenen Formen von Strahlteilen und Lichtleiter.

10 3. In den vorgesehenen Strahlführungskanälen wird die Strahlung durch Filter mit vorgegebenen spektralen Durchlässigkeitsfunktionen moduliert. Diese Aufgabe besteht aus zwei Teilen: Selektion eines spektralen Bandes und Erzeugung der gesuchten spektralen Durchlässigkeitsfunktionen innerhalb dieses Bandes. Beide Teilaufgaben können je nach Ausführungsform mit einem oder mit mehreren Filtern an einem oder verschiedenen Orten des Strahlenganges gelöst werden.

15 Die Selektion des interessierenden Spektralbereichs, bzw. Bandes lässt sich mit bekannten Methoden lösen:

20 - die Strahlungsquelle emittiert nur im interessierenden Bereich;
 - der Detektor weist eine entsprechende Empfindlichkeitskurve auf;
 - Polychromatoren mit Prismen oder Gittern;
 - AOTF akustooptische Filter;
 - Interferenzfilter;
 - Kantenfilter wie Farbgläser, dichroitische Strahlteiler, etc.;
 - Reflexionsfilter;
 - Streuung an Farbstoffen, Christiansenfilter;
 - absorbierende Flüssigkeiten und Gase;
 25 - Polarisationsinterferenzfilter wie im folgenden beschrieben;

Eine mögliche Ausführung zur Erzeugung der gewünschten spektralen Durchlässigkeitsfunktionen wird im folgenden beschrieben. Mit einem **Polarisationsinterferenzfilter** lässt sich innerhalb des spektralen Transmissionsbereichs des doppelbrechenden Materials und der Polarisatoren jede beliebige (stetige) Durchlässigkeitsfunktion erzeugen.

30 Es sei $A_k(\sigma)$ die gesuchte spektrale Durchlässigkeitsfunktion in einem dem Spektralbereich entsprechenden Wellenzahlintervall $[\sigma_1, \sigma_2]$. Eine bevorzugte Realisierung dieser Verteilung mit Polarisationsinterferenzfiltern verlangt, dass $A_k(\sigma)$ spiegelsymmetrisch fortgesetzt wird, d.h. man setzt

$$A_k(2\sigma_2 - \sigma) = A_k(\sigma) \text{ für } \sigma \in [\sigma_1, \sigma_2]. \quad (12)$$

35 Damit wird erreicht, dass die gewünschte Funktion durch das Aneinanderreihen von identischen Platten aus doppelbrechendem Material (z.B. Quarz oder Calcit) zwischen zwei Polarisatoren erzeugt werden kann. Die Platten sollen so orientiert sein, dass senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der zu analysierenden Strahlung Doppelbrechung stattfindet. Der Einfachheit halber seien im folgenden uniaxiale Kristalle, deren ausgezeichnete kristallografische Achse, im folgenden Optische Achse genannt, senkrecht zur Strahlungsrichtung sei, vorausgesetzt. Es sei D die gemeinsame Dicke der Platten, $\mu(\sigma)$ die üblicherweise wellenlängenabhängige Doppelbrechung. Für die weiteren Betrachtungen wird zur Vereinfachung die Variable $u = \mu(\sigma)\sigma$ eingeführt. Da $\mu(\sigma)$ eine im interessierenden Spektralbereich monotone Funktion sein soll, ist die Beziehung zwischen u und σ eineindeutig.

40 45 Zwischen dem Intervall $[\sigma_1, \sigma_2]$ und der Dicke D besteht der Zusammenhang

$$D u(\sigma_1) = m/2. \quad (13a)$$

$$D u(\sigma_2) = (m+1)/2, \text{ } m \text{ eine ganze Zahl.} \quad (13b)$$

50 Das heisst, dass für ein vorgegebenes Intervall die Dicke entsprechend gewählt werden muss.

Setzt man nun eine solche Platte zwischen zwei Polarisatoren, deren Durchlassrichtung die gleiche ist, so entsteht, falls die optische Achse der Platte gegenüber der Durchlassrichtung der Polarisatoren um 45 Grad verdreht ist, eine spektrale Modulation $M(u)$, die für gerade m gegeben ist durch

$$55 M(u) = \alpha(1 + \cos(2\pi Du)). \quad (14)$$

Eine solche Anordnung führt also zu einer in der Variable u periodischen Durchlässigkeitsfunktion, die für

eine Platte eine cosinus-Funktion ist, die in u die Periode D^{-1} hat.

Setzt man nun N Platten zwischen zwei Polarisatoren, so erhält man statt eines einfachen cosinus die Reihe

$$f(u) = \sum_{n=0}^N g_n \cos(2\pi D_n u) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N g_n (z^n + z^{-n}), \quad (15)$$

$$z = e^{2\pi i Du} \quad (16)$$

wobei die Koeffizienten g_n von den Winkeln der optischen Achsen der einzelnen Platten zur Durchlassrichtung des ersten Polarisators abhängen. Die in (12) definierte spiegelsymmetrische Fortsetzung der spektralen Durchlässigkeitsfunktion $A_k(\sigma)$ garantiert, dass diese durch eine Cosinusverteilung wie in (15) mit geeigneten Drehwinkeln beliebig genau dargestellt werden kann. Das heisst, dass die spektrale Durchlässigkeitsfunktion $A_k(\sigma)$ prinzipiell durch eine Fourierreihe beliebig genau approximiert werden kann. In der Praxis wird man jedoch selten mehr als 20 Platten benützen wollen, was für die meisten spektralen Durchlässigkeitsfunktionen völlig ausreichend ist. Im folgenden wird vereinbart, dass $f(u(\sigma))$ die Durchlässigkeitsfunktion $A_k(\sigma)$ im Kanal k bezeichnet. Es sei nun die Anordnung gemäss Figur 4 genauer betrachtet. Bei dieser Anordnung wird die eintretende Strahlung durch einen Polarisator P_1 polarisiert und trifft hernach auf eine doppelbrechende Platte D_1 , deren optische Achse (senkrecht zur Strahlungsrichtung) gegenüber der Polarisationsrichtung um einen Winkel Φ_1 verdreht ist. Danach durchdringt die Strahlung weitere doppelbrechende Platten D_n ($2 \leq n \leq N$), wobei der Winkel zwischen den optischen Achsen von D_{n-1} und D_n mit Φ_n bezeichnet wird. Am Schluss tritt die Strahlung durch einen weiteren Polarisator P_2 , auch Analysator genannt, dessen Polarisationsrichtung mit der Optischen Achse von D_N den Winkel Φ_{N+1} einschliesst.

Die spektrale Durchlässigkeitsfunktion $f(u(\sigma))$, deren mit $K(\sigma)$ gewichtetes Integral über alle Wellenzahlen (die im Bereich $0 < \sigma < \sigma_{\max}$ integriert werden, $\sigma_{\max} = (D_{N+1}/K_{N+1})^{1/2}$) gemessen wird, entspricht dem Energiedurchgang

30 von Φ_N den Winkel Φ_{N+1} einschließt.
 Die spektrale Durchlässigkeitsfunktion $f(u(\sigma))$, deren mit $K(\sigma)$ gewichtetes Integral über alle Wellenzahlen vom Detektor gemäss (1) bei Abwesenheit einer Probe ($I(\sigma) \equiv 1$) gemessen wird, entspricht dem Energiespektrum eines in Durchlassrichtung des Analysators linear polarisierten elektromagnetischen Feldes, das im weiteren mit Hilfe von Jones-Matrizen näher untersucht wird. Die Beziehung von $f(u)$ zu den Winkeln $\Phi_1 \cdots \Phi_{N+1}$ wird über das Verhalten des $f(u)$ erzeugenden Feldes ermittelt, dessen elektrische Komponente $E = \operatorname{Re}(a_N(z))$ ganz allgemein durch den Ansatz

$$f(u) = \left(\sum_{n=0}^N a_n z^n \right) \left(\sum_{n=0}^N a_n z^{-n} \right) = a_N(z) a_N^*(z) \quad (17)$$

40 ermittelt werden muss. Das heisst

$$a_n(z) = \sum_{n=0}^N a_n z^n \quad (18)$$

ist die Abkürzung für die relative Amplitude des aus der in Figur 4 gegebenen Anordnung austretenden 50 Feldes, d.h. die Amplitude wird durch diejenige des in die Anordnung durch P_1 eintretenden Feldes dividiert. Die Schreibweise mittels komplexer Zahlen bedeutet immer, dass für die physikalischen 55 Größen entweder der Real- oder der Imaginärteil genommen werden muss. Bei dem gemäss (15) gegebenen $f(u)$ kann $a_N(z)$ mittels (17) durch "polynomiales Wurzelziehen" bestimmt werden. Es existieren im allgemeinen mehrere Lösungen, für die alle Koeffizienten a_n ($0 \leq n \leq N$) reell sind, solange $f(u) \geq 0$ für alle u gilt; da es sich bei $f(u)$ um ein elektromagnetisches Energiespektrum handelt ist diese Voraussetzung sicher erfüllt.

Für die weitere Berechnung kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit vorausgesetzt werden dass

$$\min_u f(u) = 0 \quad (19a)$$

$$\max_u f(u) = 1 \quad (19b)$$

10 Für eine elektromagnetische Welle, die sich gemäss Figur 4 in x-Richtung fortpflanzt, kann das elektrische Feld als Vektor (E_1, E_2) in der zur x-Richtung senkrechten Ebene beschrieben werden. Der Einfluss der Anordnung Figur 4 auf ein Feld, das durch P_1 eintritt kann mittels der Tranfermatrix T_N ausgerechnet werden, die wie folgt definiert ist

$$\begin{bmatrix} E_{1, out} \\ E_{2, out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{N, 11} & T_{N, 12} \\ T_{N, 21} & T_{N, 22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1, in} \\ E_{2, in} \end{bmatrix} \quad (20)$$

25 Die (2×2) -Transfermatrix bildet also das eintretende Feld auf das austretende Feld ab. Sie ist zusammengesetzt aus dem Produkt der Jones-Matrizen für die einzelnen optischen Komponenten und einfachen (2×2) -Rotationsmatrizen, die durch die Winkel $\Phi_1 \dots \Phi_N$ bestimmt sind. D.h.

$$T_N = D R_N D R_{N-1} \dots D R_2 D R_1 \quad (21)$$

30 mit

$$D = \begin{bmatrix} z & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (22)$$

der Jones Matrix für eine doppelbrechende Platte (z ist definiert in (16)) und

$$R_n = \begin{bmatrix} c_n & s_n \\ -s_n & c_n \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} c_n &= \cos(\Phi_n) \\ s_n &= \sin(\Phi_n) \end{aligned} \quad (23)$$

einer (2×2) -Rotationsmatrix um den Winkel Φ_n .

50 Mittels Rekursion kann hergeleitet werden, dass T_N wie folgt von z abhängt

$$5 \quad T_N(z) = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N a_i(N) z^i & \sum_{i=1}^N b_i(N) z^i \\ -\sum_{i=1}^N b_{N+1-i}(N) z^{i-1} & \sum_{i=1}^N a_{N+1-i}(N) z^{i-1} \end{bmatrix} \quad (24)$$

10 Die Beziehungen der Polynome in den Elementen der Transfermatrix $T_N(z)$ zur Feldamplitude (18) sind durch das ausprojizieren eines Elementes der Transfermatrix mittels der Polarisatoren P_1 und P_2 in Figur 4 gegeben. D.h.

$$15 \quad \begin{bmatrix} a_N(z) & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{N+1} & s_{N+1} \\ -s_{N+1} & c_{N+1} \end{bmatrix} T_N(z) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (25)$$

20

Durch explizites Ausmultiplizieren erhält man die Gleichung

$$25 \quad a_N(z) = c_{N+1} T_{N,11}(z) + s_{N+1} T_{N,21}(z) \quad (26)$$

wobei $c_{N+1} = \cos(\Phi_{N+1})$, $s_{N+1} = \sin(\Phi_{N+1})$.

Das in Gleichung (24) definierte Polynom $\sum b_i(N) z^i$ ist vom einfallenden Feld $a_N(z)$ nicht unabhängig. Es muss so bestimmt sein, dass bei Verdrehen des Analysators um 90° das austretende Feld zum komplementären Energiespektrum

30

$$f'(u) = 1 - f(u) \quad (27)$$

führt. Physikalisch bedeutet dies, dass in der Anordnung gemäß Figur 4 zwischen den beiden Polarisatoren P_1 und P_2 bis auf Absorption in und Reflexion an den doppelbrechenden Platten keine Energie verloren geht. Zur Bestimmung der Drehwinkel muss also zunächst sowohl $a_N(z)$ als auch $b_N(z)$, nämlich das Feld, das zum komplementären Energiespektrum (27) führt, berechnet werden. Es seien also im folgenden die Koeffizienten der Polynome

$$40 \quad a_N(z) = \sum_{i=1}^{N+1} a_i(N+1) z^{i-1} \quad (28a)$$

$$45 \quad b_N(z) = \sum_{i=1}^{N+1} b_i(N+1) z^{i-1} \quad (28b)$$

50 als bekannt vorausgesetzt. (28a) entspricht (18), wobei der Laufindex erhöht wurde und die Koeffizienten wegen der nun folgenden iterativen Berechnung der Winkel Φ_n mit, dem Superskript $N+1$ bezeichnet wurden. (28b) bezeichnet die Koeffizienten des komplementären Feldes. Zur Berechnung der Winkel kann man nun folgende Iteration benutzen. Man setze $n = N+1$ und verfahre wie folgt:

$$55 \quad \Phi_n = \arctan(b_1(n)/a_1(n)) \quad (29a)$$

$$C_n = \cos(\Phi_n), S_n = \sin(\Phi_n) \quad (29b)$$

$$a_{n-1}^{(n-1)} = a_n^{(n)}/c_n, b_{n-1}^{(n-1)} = -a_1^{(n)}/S_n \quad (29c)$$

$$\begin{aligned} 5 \quad a_{n-1-i}^{(n-1)} &= c_n a_{n-i}^{(n)} + s_n b_{i+1}^{(n)} \\ b_i^{(n-1)} &= -s_n a_{n-i}^{(n)} + c_n b_{i+1}^{(n)} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 1 \leq i \leq n-2 \quad (29d)$$

10 Nun ersetze man immer wieder n durch $n-1$ und wiederhole (29 a-d), solange bis $n=0$ ist. In dieser Weise erhält man sukzessive alle Winkel Φ_n ($N+1 \geq n \geq 1$), dazu erhält man auch die Felder, die als Elemente in der Transfermatrix für eine Anordnung mit n doppelbrechenden Platten auftreten. Die gewünschte Durchlässigkeitsfunktion kann auch mit folgenden Methoden erzeugt werden:

15 - Mit **Interferenzfiltern** können nicht nur wie üblich Bandpassfunktionen erzeugt werden, sondern durch geeignete Wahl der Anzahl und Dicke der Interferenzschichten auch komplizierte Funktionen, wie sie für die Erfindung benötigt werden.

- Bei **Polychromatoren**, die die Messtrahlung mit Hilfe eines Prismas, Gitters oder akustooptisch erzeugten Beugungsgitters in ein Spektrum zerlegen, können die gesuchten Durchlässigkeitsfunktionen durch Masken in einer Bildebene des Spektrums erzeugt werden.

20 Eine **Maske** transmittiert oder reflektiert bei jeder Wellenlänge einen Anteil zwischen 0 und 100% der Strahlungsintensität.

Die transmittierte bzw. reflektierte Strahlung wird mit einer Optik auf den Detektor abgebildet. Besteht die Strahlungsquelle am Eintrittspalt des Polychromators aus mehreren Strahlungsquellen, z.B. vertikal angeordnete Glasfasern, oder werden in der Bildebene des Spektrums mehrere Masken vertikal untereinander angebracht und separat auf verschiedene Detektoren oder auf einen Detektorarray abgebildet, so können mit einem Polychromator mehrere Durchlässigkeitsfunktionen gemessen werden. Die Maske kann sowohl die Funktion des Bandpasses als auch der Erzeugung der spektralen Durchlässigkeitsfunktion übernehmen: Eine mögliche Ausführungsform der Maske besteht darin, dass die Durchlässigkeitsfunktion als Blende dargestellt wird, wobei die Fläche über der Kurve strahlungsdurchlässig ist und die Fläche unter der Kurve transparent; beim Reflexionsanalogon wird der transparente Teil durch einen Reflektierenden und der Strahlungsdurchlässige durch einen Transparenten ersetzt.

25 35 Eine andere Ausführungsform von Maske besteht aus einem Filter, welches die Intensität bei jeder Wellenlänge auf den entsprechenden Funktionswert reduziert; dies kann ein Neutralfilter mit örtlich variabler Transmission sein oder ein Filter, das aus einer Anordnung von teildurchlässigen bzw. teilreflektierenden, einzelnen Elementen besteht, deren Teilungsverhältnis und/oder Verteilung die gesuchte spektrale Durchlässigkeitsfunktion erzeugt.

40 Eine andere Ausführungsform von Maske besteht aus einer Anordnung von optischen Schaltern. Ein bekannter Typ Schalter (LCD) besteht aus einem doppelbrechenden Medium zwischen Polarisatoren. Durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes wird die Doppelbrechung verändert (oder erst erzeugt), wodurch sich ein bestimmter Transmissions- bzw. Reflexionswert einstellen lässt. Durch Ein- und Ausschalten des Elementes in geeignetem Tastverhältnis lässt sich ebenfalls über ein Zeitmittel ein Funktionswert einstellen. Dieser Typ Maske erlaubt eine grosse Flexibilität in der Erzeugung beliebiger Bandpass und Intensitätsverteilungsfunktionen.

45 4. Die zeitliche **Modulation** der Intensität oder der spektralen Verteilung ist zur Erfassung der Messgrösse prinzipiell nicht notwendig aber sie liefert oft eine grössere Messgenauigkeit. Theorie und Schaltungs-technik für Amplitudenmodulation (AM) und Frequenzmodulation (FM) sind in der Literatur eingehend beschrieben; Modulationsverfahren sind in der Messtechnik weit verbreitet.

50 Als Modulatoren für elektromagnetische Strahlung kommen folgende Verfahren in Betracht:

- mechanische Systeme: rotierende Sektoren mit Blenden, schwingende Blenden und Ablenkkontiken;
- gepulste und steuerbare Strahlungsquellen: die Modulation erfolgt durch die Stromversorgung.
- elektrooptische Modulatoren: sie nützen den Effekt der elektrisch induzierten Doppelbrechung aus und sind unter den Bezeichnungen Pockelszellen, Kerrzellen und Piezomodulatoren bekannt.
- magnetooptische Modulatoren: sie nützen die magnetfeldinduzierte Doppelbrechung aus und sind unter den Bezeichnungen Faraday- und Cotton-Mouton-Modulatoren bekannt.
- akustooptische Modulatoren: sie nützen die Brechung und Beugung von Licht an Schallwellen in einem Medium aus; die Effekte sind unter den Namen Brillouin, Debye-Sears und Raman-Nath bekannt.

5. Der **Detektor** wandelt die auftreffende elektromagnetische Strahlung in ein elektrisches Signal um. Als Detektoren kommen alle bekannten Typen in Frage, wie z.B. Photomultiplier, Photodioden, Phototransistoren, Photoleiter, Photovoltaische Zellen, Pyroelektrische Detektoren, Golay Zellen, Bolometer, etc.

6. Die **Elektronik** dient der Filterung, gegebenenfalls Demodulation, Verstärkung und Analog-Digital-Wandlung des Detektorsignals, so dass eine Auswertung gemäss der Formeln (1-11) entweder in Hardware oder mit einem Prozessor in Software durchgeführt werden kann.

Patentansprüche

10 1. Verfahren zur Bestimmung von Stoffen und/oder deren Eigenschaften, bei dem von einer Probe stammende Strahlung aufgefangen und über mehrere Messkanäle analysiert wird, dadurch gekennzeichnet dass die Strahlung parallel oder sequentiell in den Messkanälen mit vorgegebenen spektralen Durchlässigkeitsfunktionen moduliert wird, der kanalspezifisch modulierten Strahlung mindestens entsprechende Signale weiterverarbeitet werden, wobei die spektralen Durchlässigkeitsfunktionen der Messkanäle so gewählt werden, dass sie einen gemeinsamen Bereich abdecken, sich aber innerhalb dieses Bereichs unterscheiden.

15 2. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Kanäle parallel vorgesehen werden oder die Durchlässigkeitsfunktion eines Kanals sequentiell umgesteuert wird, je zum Erhalt der Messkanäle.

20 3. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zu bestimmenden Eigenschaften und/oder Stoffe vorab festgelegt werden, die Durchlässigkeitsfunktions-Unterschiede daraus so bestimmt werden, dass in einem Zustandsraum, dessen Dimension der Anzahl Messkanäle entspricht, und worin jeder Zustand gegeben ist durch das Integral über sämtliche Wellenlängen des Bereichs der mit den Durchlässigkeitsfunktionen gewichteten Strahlung, jeder zu bestimmende Stoff und/oder jede zu bestimmende Eigenschaft einen eindeutigen Zustand festlegt.

25 4. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchlässigkeitsfunktionen mindestens eines Teils der Messkanäle durch Polarisationsinterferenzfilter realisiert werden.

30 5. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass durch Interferenz an dünnen Schichten die gewünschten Durchlässigkeitsfunktionen mindestens eines Teils der Messkanäle erzeugt werden.

35 6. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch einen Polychromator mit Masken in der Ebene des Spektrums die gewünschten Durchlässigkeitsfunktionen erzeugt werden, vorzugsweise ausgebildet durch eine Matrix selektiv ansteuerbarer optischer Schalter, wie durch einen LCD-Schirm oder durch eine Matrix selektiv aktivierbarer Detektoren.

40 7. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch zeitliche Modulation mindestens einer der Durchlässigkeitsfunktionen, die detektierte Strahlung amplitudenmoduliert wird, sei dies durch zeitliche Modulation einer Verstärkung der Durchlässigkeitsfunktion, sei dies vorzugsweise durch ihre zeitliche Modulation über der Wellenlänge.

45 8. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Durchlässigkeitsfunktionen elektrooptisch gestellt wird.

50 9. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Modulation durch Variation der Position einer Maske relativ zur Position eines Polychromators erfolgt.

10. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem akustooptischen Modulator und Masken die Durchlässigkeitsfunktion mindestens eines Messkanals moduliert wird.

5 11. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass von dem aus dem Detektor austretenden, jedem Messkanal zugeordneten Signal, das mit dem Quotienten aus einem Referenzsignal dieses Kanals und einem Referenzsignal eines Leerkanals skalierte Signal des Leerkanals subtrahiert und das Ergebnis allenfalls 10 normiert wird, wobei die Durchlässigkeitsfunktion des Leerkanals über die Wellenlänge im wesentlichen konstant und nicht verschwindend ist.

12. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Identifikation von Stoffen benutzt wird.

15 13. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Quantitativen Analyse von Mischungen von Stoffen benutzt wird.

20 14. Verfahren zum Herstellen von Polarisationsinterferenzfiltern, dadurch gekennzeichnet, dass eine beliebig vorgegebene zu bildende spektrale Durchlässigkeitsfunktion, mindestens dadurch angenähert wird, dass ein linear polarisiertes elektromagnetisches Feld durch mehrere senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Feldes doppelbrechende Platten vorzugsweise gleicher Dicke durchgeführt wird, welche Dicke so gewählt wird, dass die spektrale Durchlässigkeitsfunktion eine gewünschte Bandbreite hat, und deren Dielektrische Achsen gegeneinander so verdreht werden, dass das aus einem mit vorgegebener Durchlassrichtung eingestellten, hinter den doppelbrechenden Platten angebrachten Polarisator austretende elektromagnetische Feld ein Energiespektrum hat, das der zu bildenden Durchlässigkeitsfunktion entspricht.

25 15. Verfahren zur Skalierung mehrere Spektraler Signale, die von der gleichen Signalquelle stammen und unterschiedlich spektral gewichtet und vorzugsweise hernach über mindestens einen spektralen Freiheitsgrad integriert werden, dadurch gekennzeichnet, dass man

30 - die Gewichtung eines der Signale spektral konstant hält;

35 - den Quotienten von jedem übrigen Signal und dem einen Signal bei vorgesehener Normquelle bestimmt;

40 - den Quotienten mit dem einen Signal multipliziert;

45 - das skalierte Signal jedes der übrigen Signale durch Subtraktion des Multiplikationsergebnisses vom übrigen Signal bildet.

16. Gerät zur Bestimmung von Stoffen und/oder deren Eigenschaften, bei dem von einer Probe stammende Strahlung aufgefangen und über mehrere parallele oder sequentielle Messkanäle analysiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass in den Messkanälen je eine vorgegebene spektrale Durchlässigkeitsfunktion zur Modulation der Strahlung vorgesehen ist, der kanalspezifisch modulierten Strahlung mindestens entsprechende Signale einer Verarbeitungseinheit zugeführt sind, wobei die spektralen Durchlässigkeitsfunktionen der Messkanäle einen gemeinsamen Bereich abdecken, sich aber innerhalb dieses Bereichs unterscheiden.

50 17. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Messkanäle durch mehrere parallele Kanäle gebildet sind und/oder durch einen sequentiell umsteuerbaren Kanal.

18. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchlässigkeitsfunktionen mindestens eines Teils der Messkanäle durch Polarisationsinterferenzfilter realisiert sind.

55 19. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchlässigkeitsfunktionen mindestens eines Teils der Messkanäle durch Dünnschicht-Interferenzfilter gebildet sind.

20. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polychromator mit Masken in der Ebene des Spektrums vorgesehen ist zur Bildung der Durchlässigkeitsfunktionen, vorzugsweise eine Matrix selektiv ansteuerbarer optischer Schalter wie einen LCD-Schirm oder eine Matrix selektiv aktivierbarer Detektoren 5 umfassend.

21. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Durchlässigkeitsfunktionen gesteuert 10 veränderbar ist und ihnen eine Modulationseinheit zugeschaltet ist, um entsprechender amplitudenmodulierter Strahlung die Signale zu erzeugen, wobei die Verstärkung der Durchlässigkeitsfunktionen veränderbar ist und/oder ihre spektrale Lage.

22. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Durchlässigkeitsfunktionen elektrooptisch 15 stellbar ist.

23. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderbarkeit durch Variation der Position einer Maske relativ zur Position eines Polychromators realisiert ist. 20

24. Optisches Gerät, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderbarkeit mittels eines akustooptischen Modulators und Masken realisiert ist.

25

30

35

40

45

50

55

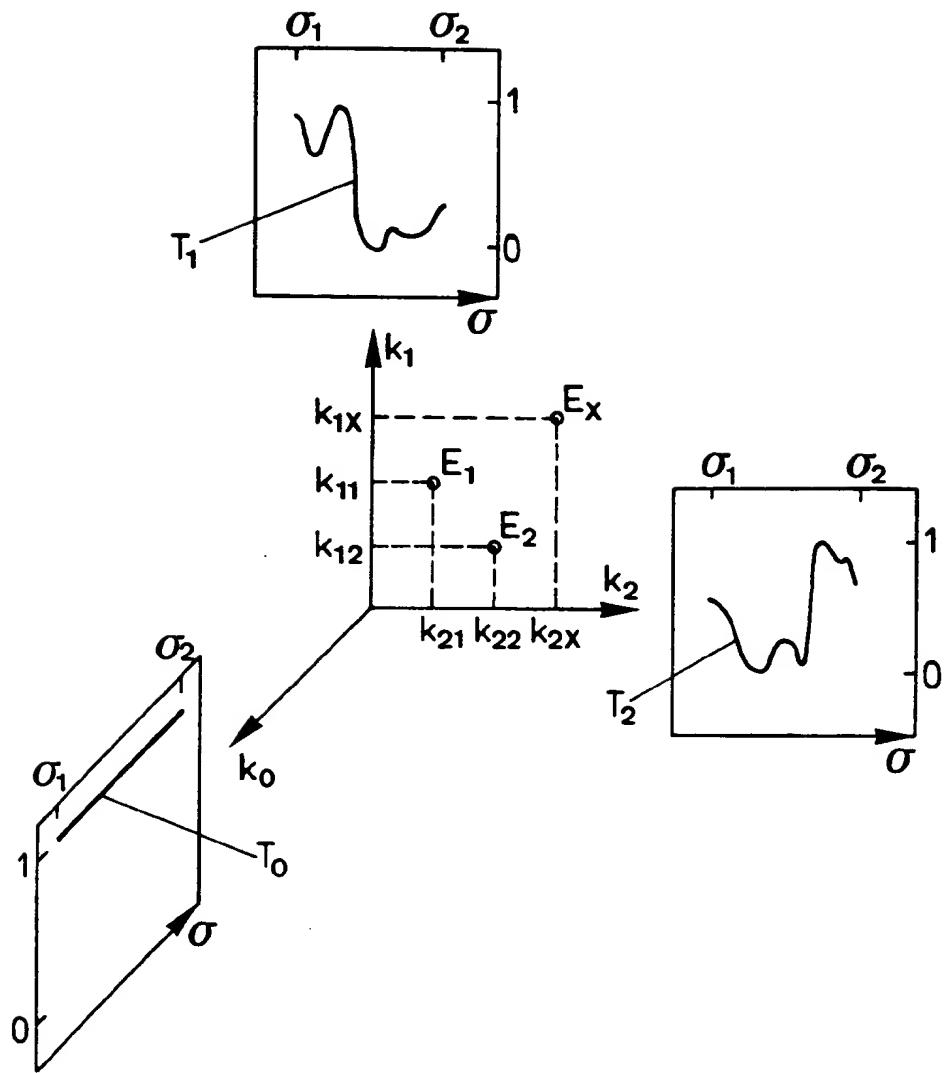


FIG.1

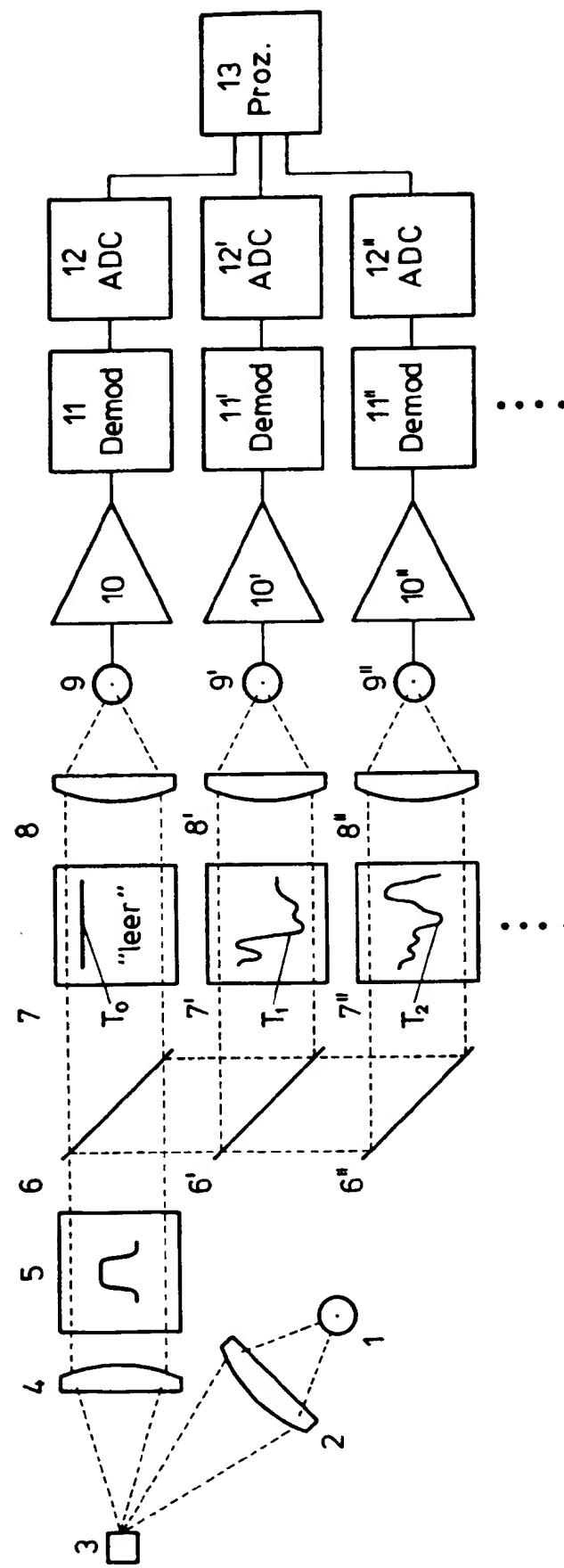


FIG. 2

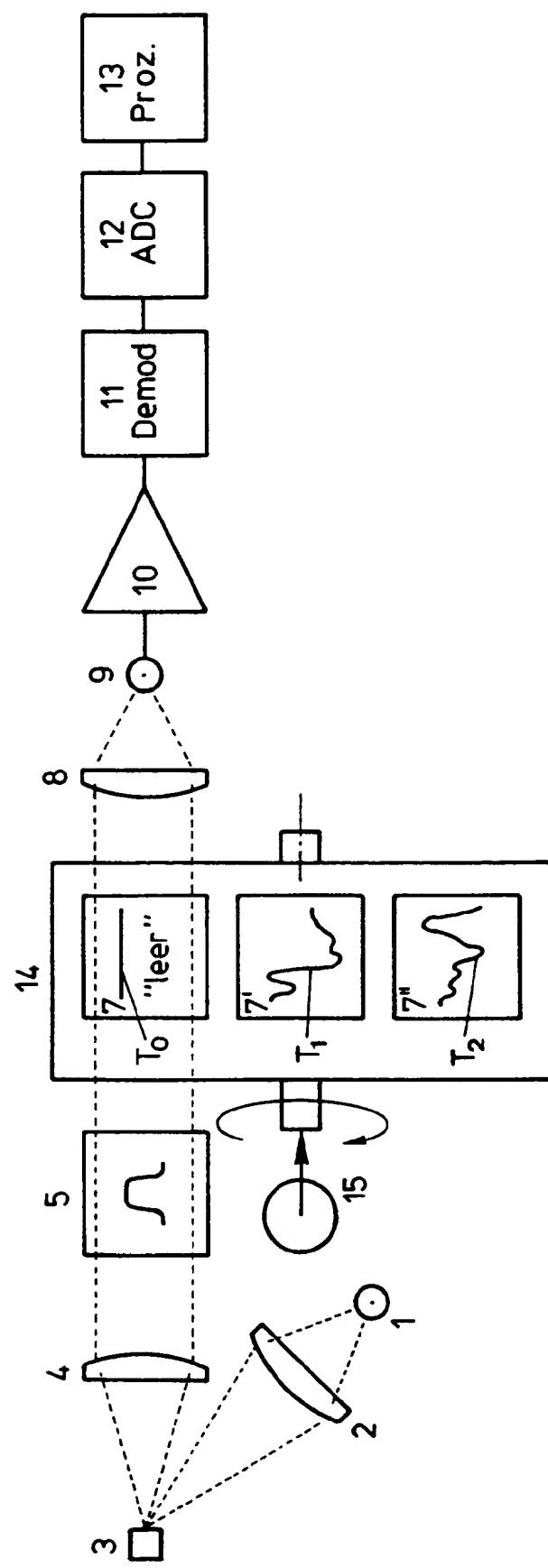


FIG. 3

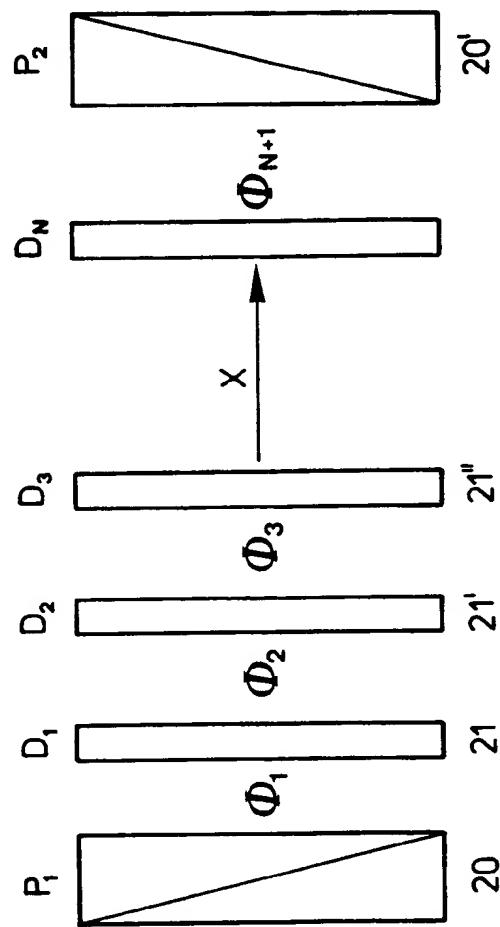


FIG. 4

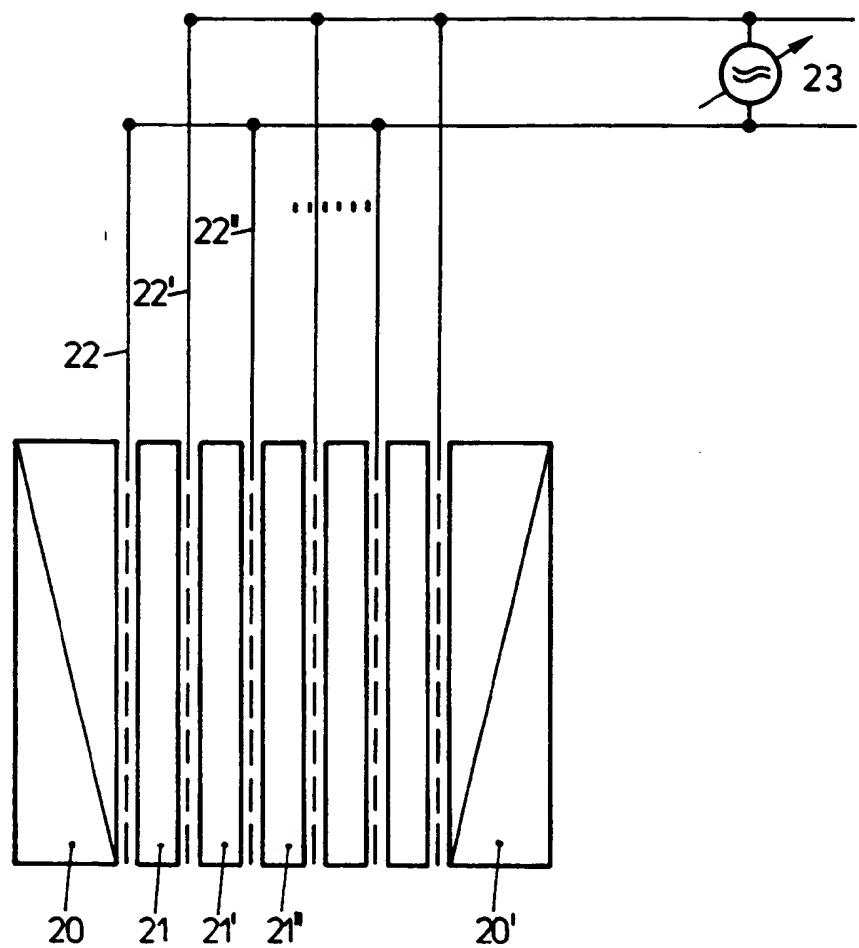


FIG.5

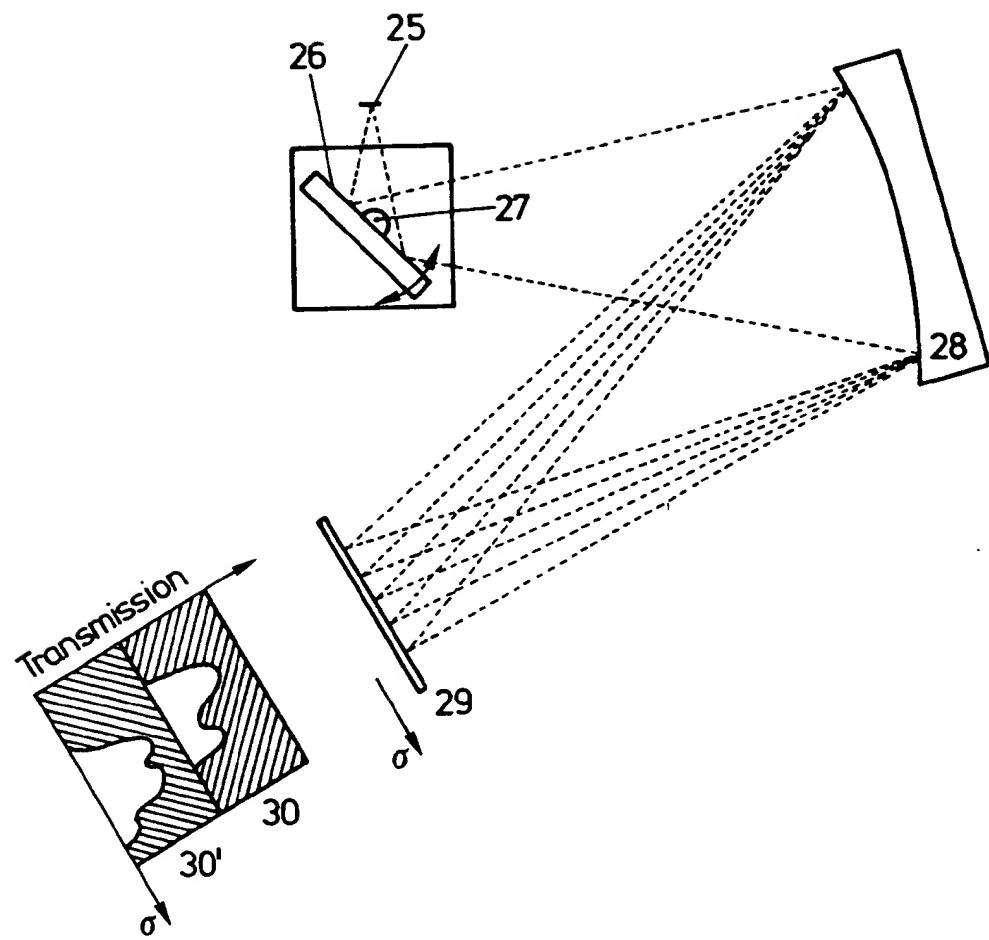


FIG.6

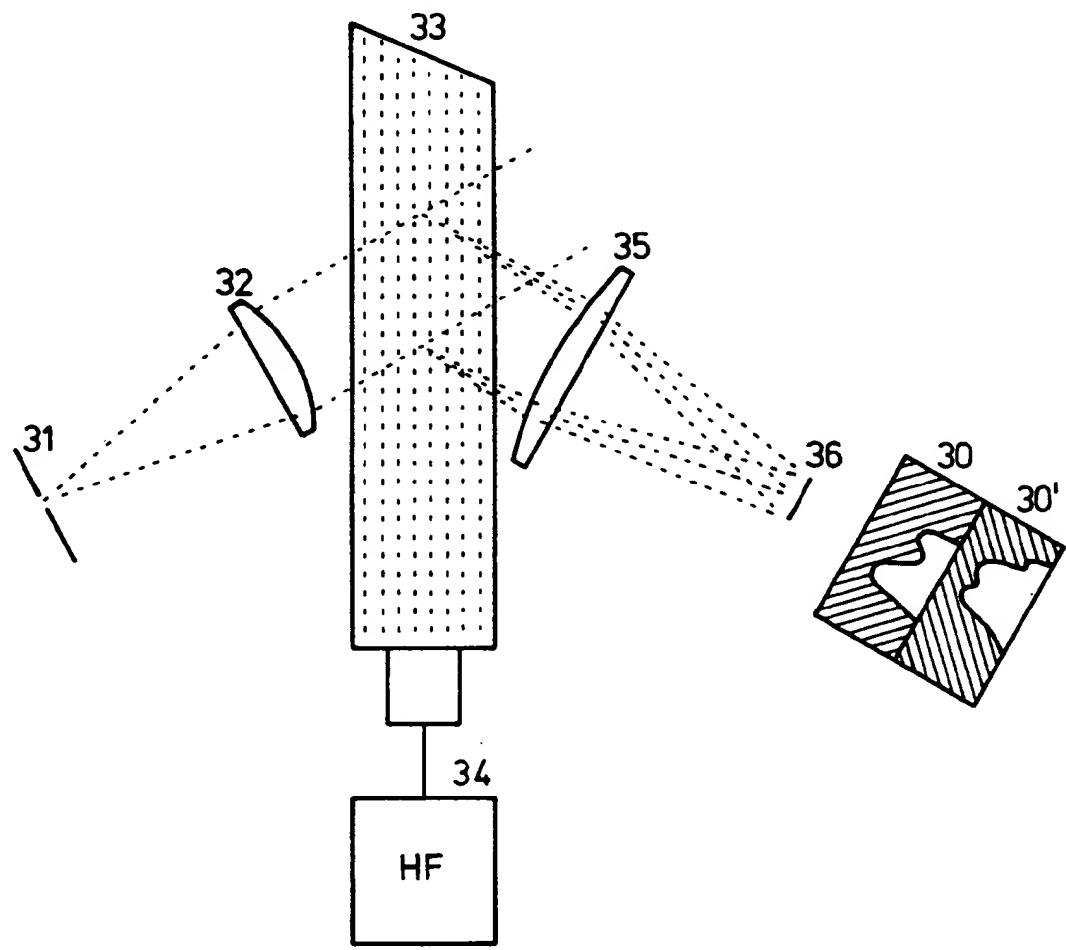


FIG. 7